

SURFACE TREATMENT OF STEEL

Publication number: JP6220653
Publication date: 1994-08-09
Inventor: KISHIKAWA HIROSHI; YAMASHITA MASATO; YUKI HIDEAKI
Applicant: SUMITOMO METAL IND
Classification:
- International: B05D3/10; B05D7/14; B32B15/08; C23C22/24; C23C22/83; B05D3/10; B05D7/14; B32B15/08; C23C22/05; C23C22/82; (IPC1-7): C23C22/83; B05D3/10; B05D7/14; B32B15/08; C23C22/24
- European: C23C22/83
Application number: JP19930009917 19930125
Priority number(s): JP19930009917 19930125

Report a data error here

Abstract of JP6220653

PURPOSE:To economically form a weather resistant rust at an early stage by applying the aq. soln. of chromium III ion or the aq. soln. of copper II ion having a specified concn. and applying the org. resin coating film having a specified film thickness after adjusting a resultant rusty layer to basic.
CONSTITUTION:The aq. soln. containing 0.2-12.0wt.% chromium III ion or the aq. soln. containing 0.3-7.0% copper II ion is applied on the surface of the steel or the rusty layer of the steel, further, the aq. soln. containing 0.1-10% at least i1 kind of Fe, P and Ni ion is applied if necessary, and a dense rust is formed on the surface of the steel. Then, an OH<-> ion is supplied to the rusty layer to attain a basicity of >=7pH. In this way, the rusty layer is converted to a stable alpha-FeOOH. At that time, the addition of 0.005-2 times alpha FeOOH powder per the aq. soln. to the aq. soln. as a crystalline nucleus is effective. After that, the org. resin coating film having 5-150um dry film thickness is applied on the upper layer of the rusty layer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-220653

(43) 公開日 平成6年(1994)8月9日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	22/83			
B 0 5 D	3/10	A 8720-4D		
	7/14	J		
B 3 2 B	15/08	G		
C 2 3 C	22/24			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-9917	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成5年(1993)1月25日	(72) 発明者	岸川 浩史 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72) 発明者	山下 正人 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(72) 発明者	幸 英昭 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 永井 義久

(54) 【発明の名称】 鋼材の表面処理方法

(57) 【要約】

【目的】 鋼材の表面あるいは鍍層の施工性および経済性の優れた表面処理を行うことにより、赤錆や黄錆等流れ錆を生じることなく、早期に耐候性錆を形成させる。

【構成】 鋼材表面あるいは鋼材の鍍層に0.2～12.0wt%のクロム(II)イオンを含む水溶液および0.3～7.0 wt%の銅(II)イオンを含む水溶液の少なくとも一方を塗布した後、鋼材表面に形成された鍍層にOH⁻を供給してpH7を超える環境とする。または、上記水溶液に代えて上記水溶液とFe、P、Niイオンのうちの一種あるいは二種以上を0.1～10.0wt%含む水溶液との混合水溶液を塗布する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】鋼材表面あるいは鋼材の錆層に、0.2～12.0重量%のクロム(III)イオンを含む水溶液および0.3～7.0重量%の銅(II)イオンを含む水溶液の少なくとも一方の水溶液を塗布した後、鋼材表面に形成された錆層にOH⁻を供給し、pH7を超える環境とした後、さらにその上層に乾燥膜厚で5～150μmの有機樹脂被覆を施すことを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【請求項2】鋼材表面あるいは鋼材の錆層に、0.2～12.0重量%のクロム(III)イオンを含む水溶液および0.3～7.0重量%の銅(II)イオンを含む水溶液の少なくとも一方の水溶液と、Fe、P、Niイオンのうちの一種あるいは二種以上を0.1～10.0重量%含む水溶液との混合水溶液を塗布した後、鋼材表面に形成された錆層にOH⁻を供給し、pH7を超える環境とした後、さらにその上層に乾燥膜厚で5～150μmの有機樹脂被覆を施すことを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【請求項3】鋼材の表面あるいは鋼材の錆層に、0.2～12.0重量%のクロム(III)イオンを含む水溶液および0.3～7.0重量%の銅(II)イオンを含む水溶液の少なくとも一方の水溶液と、その水溶液0.005～2倍の重量を有するα-FeOOHの粉末との混合溶液を塗布し、さらにその上層に乾燥膜厚で5～150μmの有機樹脂被覆を施すことを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【請求項4】鋼材の表面あるいは鋼材の錆層に、0.2～12.0重量%のクロム(III)イオンを含む水溶液および0.3～7.0重量%の銅(II)イオンを含む水溶液の少なくとも一方の水溶液と、Fe、P、Niイオンのうちの一種あるいは二種以上を0.1～10.0重量%を含む水溶液との混合水溶液と、その混合水溶液の0.005～2倍の重量を有するα-FeOOHの粉末との混合溶液を塗布し、さらにその上層に乾燥膜厚で5～150μmの有機樹脂被覆を施すことを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、鋼材の表面処理方法に係り、大気腐食環境に対する保護作用を有する錆層を、流れ錆等による美観喪失を伴わずに形成する、いわゆる耐候性安定錆を促進生成させる鋼材の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に鋼にCu、Cr、Ni等の元素を添加することにより、大気中における耐食性を向上させることができる。これらの低合金鋼は耐食性鋼と呼ばれるが、屋外において数年で腐食に対して保護性のある錆（以下、耐候性錆という）を形成し、以後塗装等の

耐食処理作業を不要とするいわゆるメンテナンスフリー鋼である。

【0003】しかしながら、耐候性錆が形成されるまでに数年かかるため、それまでの期間中に赤錆や黄錆等の浮き錆や流れ錆を生じてしまい、外見的に好ましくないばかりでなく周囲の環境の汚染原因にもなるという問題点を残している。特に、海塩粒子飛来環境下においてはその傾向が大きな問題であった。

【0004】この問題については、たとえば特開平1-142088号に示されているように、リン酸塩被膜を形成させる表面処理方法が開示されている。しかしこの方法は、リン酸塩被膜を形成させる以前に適当前処理を施す必要がある等処理の内容が複雑であり、また鋼材の溶接が必要な場合は溶接部に処理を施すことは容易ではなく、建築構造物には適用が困難なものである。

【0005】また、従来より耐候性鋼の表面に塗装を施すことや、リン酸塩被膜を形成させたと塗装を施す等の表面処理方法が行われているが、塗装により耐候性錆の生成が遅くなり、また塗装自体が劣化し外観を著しく損ねる等の問題がある。

【0006】さらに、海岸地帯など海塩粒子飛来環境中においては、耐候性鋼であっても耐候性錆の形成は困難な環境が多く、上述の処理を施しても耐候性錆が形成されないのが実情である。

【0007】一方、本発明者等は、特願平4-199701号において、鋼材表面あるいは鋼材の錆層に特定の水溶液を塗布することにより、耐候性錆の生成を促進する方法を提案した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の特願平4-199701号による方法においても、安定錆の保護性被膜を生成するまでに時間を要し、その間の流れ錆を完全に防止することはできない。すなわち、最初の水溶液処理後pH7の環境としても鋼材表面の錆層が十分成長していない場合は、連続した安定錆被膜を形成するの時間を要し、流れ錆の原因となる。また、十分に成長している錆層に上記処理を施したとしても、安定錆に変態するまでに降雨があると、やはり流れ錆を生じることとなるものである。

【0009】そこで、本発明の主たる課題は、耐候性鋼の表面あるいは錆層の施工性および経済性の優れた表面処理を行うことにより、赤錆や黄錆等の流れ錆を生じることなく、早期に耐候性錆を形成させることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、課題解決のため鋭意研究を重ねた結果次の知見を得た。すなわち、まず鋼材表面あるいは鋼材の錆層にCu、Ni、P、Niイオン等を含有した水溶液を塗布する。その後、鋼材表面の錆層にOH⁻を供給し、pH7を超える環境とするか、あるいは上記水溶液にα-FeOOHの

3

粉末を加えた水溶液を塗布する処理を施す。さらにその後、乾燥膜厚で5~150 μ mの有機樹脂被膜を施すことにより、以後大気腐食環境中で形成される安定錆およびすでに形成されている錆層の安定錆層への変態を、流れ錆等の発生を伴わずに早期に形成できるものである。この知見に基づく本発明の要旨は、次記の通りである。

【0011】<第1の発明>鋼材表面あるいは鋼材の錆層に、0.2~12.0重量%のクロム(III)イオンを含む水溶液および0.3~7.0重量%の銅(II)イオンを含む水溶液の少なくとも一方の水溶液を塗布した後、鋼材表面に形成された錆層にOH⁻を供給し、pH7を超える環境とした後、さらにその上層に乾燥膜厚で5~150 μ mの有機樹脂被膜を施すことを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【0012】<第2の発明>鋼材表面あるいは鋼材の錆層に、0.2~12.0重量%のクロム(III)イオンを含む水溶液および0.3~7.0重量%の銅(II)イオンを含む水溶液の少なくとも一方の水溶液と、Fe、P、N1イオンのうちの一種あるいは二種以上を0.1~10.0重量%含む水溶液との混合水溶液を塗布した後、鋼材表面に形成された錆層にOH⁻を供給し、pH7を超える環境とした後、さらにその上層に乾燥膜厚で5~150 μ mの有機樹脂被膜を施すことを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【0013】<第3の発明>鋼材の表面あるいは鋼材の錆層に、0.2~12.0重量%のクロム(III)イオンを含む水溶液および0.3~7.0重量%の銅(II)イオンを含む水溶液の少なくとも一方の水溶液と、その水溶液0.005~2倍の重量を有する α -FeOOHの粉末との混合溶液を塗布し、さらにその上層に乾燥膜厚で5~150 μ mの有機樹脂被膜を施すことを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【0014】<第4の発明>鋼材の表面あるいは鋼材の錆層に、0.2~12.0重量%のクロム(III)イオンを含む水溶液および0.3~7.0重量%の銅(II)イオンを含む水溶液の少なくとも一方の水溶液と、Fe、P、N1イオンのうちの一種あるいは二種以上を0.1~10.0重量%を含む水溶液との混合水溶液と、この混合水溶液の0.005~2倍の重量を有する α -FeOOHの粉末との混合溶液を塗布し、さらにその上層に乾燥膜厚で5~150 μ mの有機樹脂被膜を施すことを特徴とする鋼材の表面処理方法。

【0015】なお、ここでいう処理前の鋼材表面に形成された錆層とは、水溶液が関与する腐食により形成する沈着型被膜を指しており、熱間加工時に形成される酸化スケールなどは含まない。また、その錆層は屋外に大気暴露することにより容易に形成されるものであるが、人工的に鋼材表面を種々の水溶液を用いた乾湿の繰り返し環境下に置くことにより、その頻度に応じて早期に形成される。

4

【0016】

【作用】大気腐食環境中で錆が化学的に安定であれば、錆の相変態や溶解に伴う電気化学反応が抑制される。さらに、化学的に安定な錆が物理的にも緻密であれば、割れや空隙等の構造的欠陥が生成し難く、酸素や水さらに大気中の腐食性物質の侵入を防ぐことにもなる。その結果、大気腐食環境を遠逝し易く、また浮き錆や流れ錆の根本的な原因であるFeイオンの溶出を軽減できることとなる。

【0017】本発明者等は、鋼表面が通常の大気腐食環境中で安定な最終生成化合物である α -FeOOHで覆われており、かつその α -FeOOH錆中にCr、Cu、P、Niが含まれている場合には、その鋼の耐蝕性が極めて良好となり、特に耐塩塩粒子性に優れることを見出した。また、この α -FeOOHの生成過程において所定膜厚の有機樹脂被膜を施すことにより浮き錆、流れ錆を伴うことなく α -FeOOH被膜を形成させることができることを見出した。なお、本発明で言う鋼とはステンレス鋼やNi基合金等通常沈着型被膜であるいわゆる錆を生成しないものは含まず、主として耐蝕性鋼等の低合金鋼や炭素鋼を指す。

【0018】以下本発明について項を分けて詳細に説明する。

(1) 0.2~12.0重量% (以下%としては、全て重量%である) のクロム(III)イオンを含む水溶液、0.3~7.0%の銅(II)イオンを含有する水溶液の一方または両方を塗布することの効果
鋼の構造が緻密であれば物理的に大気腐食環境を遠逝し易く、また浮き錆や流れ錆の根本的な原因であるFeイオンの溶出を軽減する。しかしながら、錆中に割れや細孔があると水や酸素の供給経路となり、錆の防食性が低減する。クロム(III)イオンを含む水溶液、銅(II)イオンを含有する水溶液の塗布目的は、形成される錆を緻密にし、割れや細孔の少ない構造にすることである。この効果を得るためには、0.2%以上の濃度のクロム(II)イオンを含む水溶液、あるいは0.3%以上の濃度の銅(II)イオンを含有する水溶液が必要であり、クロム(III)イオン濃度が12.0%を超えても、また、銅(II)イオン濃度が7.0%を超えても効果は飽和し、経済的にも不利となるので、クロム(III)イオン濃度の範囲を0.2~12.0%に、銅(II)イオン濃度の範囲を0.3~7.0%にそれぞれ限定した。

【0019】なお、硫酸イオンは α -FeOOH育成に効果があるので、クロム(III)イオンおよび銅(II)イオンを用いる際に、硫酸クロム(III)や硫酸銅(II)を使用するのが、特に効果的である。

【0020】(2) イオン添加の効果

Fe、P、Niイオンをクロム(III)イオンあるいは銅(II)イオン含有水溶液に添加することにより効果をより高め、銅と鋼との界面構造を緻密にするともに、錆粒

5

子自体を緻密にする効果がある。そのためには、Fe, P, Nイオンの一種あるいは二種以上を0.1%以上、当該水溶液に含んでいる必要があり、好ましくは二種以上のイオンを添加するのがよい。しかし、10.0%を超える添加では効果は飽和し経済的にも不利となるので添加イオン濃度の範囲を0.1~10.0%に限定した。

【0021】(3) 錯層にOH⁻を供給し、pH7を超える環境とすることの効果

鋼材表面の錯層にOH⁻を供給し、pH7を超える環境とすることの効果は、鋼から溶出したFeイオンを環境に対し安定な α -FeOOHに早期に変換すること、およびすでに形成されている錯層を安定な α -FeOOHに早期に変換することである。これは、たとえばNaOH水溶液を塗布することで容易に実現できる。なお、アンモニア水やKOH水溶液等、他のアルカリ性の水溶液を用いても同様の効果が得られる。また、処理時にpH7を超えるればよいが、初期に生成する錯層を早期に α -FeOOHに変換するためには、特にpH9以上とするのが望ましい。ただし、pH11を超えると、上塗りの有機樹脂被膜の接着力を低下させてしまうため、pH9~11であるのが望ましい。また、作業環境改善の観点からは、少々安定錯化を遅らせても中性環境での処理をすることが望ましいことである。一方、この処理は耐候性能のようなCr、Cu、P、Ni等を含む低合金鋼に特に有効であるが、炭素鋼にも効果がある。

【0022】(4) α -FeOOH粉末添加の効果

耐候性に優れた保護性安定錯は、 α -FeOOHを主成分としている。このため、最初の処理水溶液中に α -FeOOHを混合しておくこと、この粉末自身が安定錯の構成要素として働くことにより連続した安定錯被膜の形成を促進することができる。また、 α -FeOOHは結晶核として働くことにより、腐食して溶解してくるFeイオンの α -FeOOHへの変換を加速させる働きをもちもするものと考えられる。

【0023】この効果を得るには、鋼材に塗布する水溶液の0.005倍以上の重量を有する α -FeOOHの粉末を水溶液に添加する必要がある。また、2倍を超える量の α -FeOOHの粉末を添加した場合、その効果は飽和するばかりか、上塗りの有機樹脂被膜の接着力を低下させ、被膜の剥落の原因ともなるため、好ましくない。

【0024】(5) 有機樹脂被膜の効果

上塗りの有機樹脂被膜を5~150 μ mの膜厚に限定した理由を以下に述べる。まず、5 μ m以上としたのは、5 μ mより薄い膜厚では、バリア効果が低く、下地鋼材で生成されてくるFeイオンの滲み出しを完全に防止することができず、流れ錆を生じてしまうからである。特に、海塩粒子飛来環境において、塩素イオンの透過により過度の腐食を生じ、連続した安定錯被膜の生成が阻

6

害されてしまうという理由によっている。

【0025】一方、150 μ mを超える膜厚とすると、経済的に不利となるばかりでなく、錯層が形成されている下地に150 μ mを超える被覆をすると、バリア効果が高くなりすぎて下地鋼面に安定錯を形成するのにかえって長時間を要するようになる。安定錯が生成する以前に、衝撃等何らかの理由により被膜が剥落すると、その部分から流れ錆が生じ、また安定錯の形成が阻害される可能性があるため、有機樹脂被膜を150 μ m以下として、早期に安定錯を形成させることが好ましい。

【0026】上述のように、本発明に係る有機樹脂による上塗り被膜は、適度の水分や酸素を鋼面に透過させることにより下地鋼面で安定錯生成あるいは変態反応を進行させ、その間Feイオンの滲み出しを防止し、流れ錆を生じることなく安定錯生成を完了させる働きを持つものである。

【0027】また、本発明において使用される有機樹脂は特に限定されるものではなく、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ブチアール樹脂、フタル樹脂等を例示できる。一方、上記樹脂を塗料化して塗装を行うにあたり、有機溶剤系の塗料にしても、水性塗料にしても特に問題はない。ただし、フェノール樹脂のように硬化に加熱を必要とする樹脂、あるいはポリエチレン樹脂のように接着するときに加熱して溶融させる必要がある樹脂は、施工性、経済性の点で好ましくない。

【0028】他方、本発明にける有機樹脂被膜中には、ベンガラ、二酸化チタン、カーボンブラック、フルシアニンブルー等の着色顔料、タルク、シリカ、マイカ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の体質顔料、酸化クロム、クロム酸亜鉛、クロム酸鉛、塩基性硫酸鉛等の防錆顔料、その他キソ剤、分散剤、酸化防止剤等慣用の添加剤を含むことができる。特に、上塗りの有機樹脂被膜が将来的に損耗ないし剥落しても外観を損なわないように、有機樹脂被膜は着色顔料により安定錯と同色ないしはチョコレート色にしておくことが好ましい。また、これを目的として有機樹脂被膜中に α -FeOOHを含ませておくこともできる。

【0029】以上述べてきた下塗り処理液、上塗り塗料はどちらも、通常の塗装方法と同じくエアスプレー、エアレススプレーあるいは刷毛塗り等いずれの方法によっても塗布することができるため、場所を選ばず塗装施工が可能である。また、下塗り、上塗りそれぞれ1回、合計2回あるいはOH⁻処理を含めた3回の塗布作業で効果があるため、施工経済性にも優れている。さらに、現地塗装が可能ため、現地で鋼材の切断、溶接等の加工後にも対応できる。

【0030】なお、本発明に用いられる鋼材は、特に鋼種を限定されるものではない。普通鋼であっても、耐候性鋼であっても鋼材に生成する錯は、最終的に化学的に

安定で緻密な耐候性鋼に変態し、保護作用を発揮するからである。

【0031】ただし、このようにして生成された保護性の錆層に何らかの外力が作用して亀裂が生じたり剥離が起った場合、普通鋼はその損傷部において再度安定錆を生成する自己修復性能に劣るため、JIS G 3114やJIS G 3125に規定されている耐候性鋼を用いておくことが好ましい。

【0032】

*

【表1】

試験鋼の化学成分 (mass. %)

	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Ni	Cu
①耐候性鋼	0.11	0.24	0.75	0.04	0.005	0.03	0.004	0.49	0.12	0.33
②普通鋼	0.13	0.40	1.21	0.01	0.008	0.02	0.004	—	—	0.06

【0034】

※ ※【表2】

鋼材の前処理方法

X	予め工業地帯に30日暴露し、錆層を形成
Y	研磨のままの錆層のないサンプル

【0035】

【表3】

下塗り処理液の組成 (wt%, α -FeOOHは水溶液を100としたときの比)

		ア	イ	ウ	エ	オ	カ	キ	ク	ケ	コ
処理水溶液の組成 (wt%)	硫酸クロム(III)	10.0	—	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	0.5	10.0	10.0
	硫酸第一鉄(II)	—	—	1.0	—	—	—	2.0	—	—	1.0
	硫酸第二鉄(III)	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—	1.0
	リン酸	—	—	—	1.0	—	—	2.0	—	—	1.0
	硫酸銅(II)	—	10.0	—	—	1.0	—	2.0	—	—	1.0
	硫酸ニッケル	—	—	—	—	—	1.0	2.0	—	—	1.0
	α -FeOOH添加量	—	—	—	—	—	—	—	—	30	50

【0036】

【表4】

処理水溶液の種類

*【0037】

【表5】

	a	b	c	d
NaOH水溶液	7.5	11.0	—	—
アンモニア水	—	—	9.0	—
KOH 水溶液	—	—	—	8.5

*

上塗り塗料の組成（重量％）

	A	B	C	D
ビニルブチラル樹脂	80.0	—	—	—
エポキシ樹脂	—	60.0	—	—
ウレタン樹脂	—	—	65.0	—
フタル酸樹脂	—	—	—	80.0
硬化剤	—	20.0	15.0	—
顔料	20.0	20.0	20.0	20.0

硬化剤は、エポキシ樹脂に対しては、アミン系硬化剤、

ウレタン樹脂に対しては、イソシアネート系硬化剤を使用。

顔料は、ベンガラ5.0 wt％、カーボンブラック0.3 wt％、シリカ9.7 wt％、

α -FeOOH5.0 wt％。

【0038】 下塗りおよびpH調整処理液はエアスプレー塗装により、また上塗り塗料は、エアレススプレーにより被覆した。得られたサンプル試片を、同一条件のもとに、海岸より10mの位置にある兵庫県尼崎市の工業

地帯に1年間暴露し、その間、経時的に流れ錆発生を有無を評価した。また、暴露後のサンプルについて偏光顕微鏡による断面観察により安定錆の生成の有無（安定錆部分は消光）を確認し、さらに画像解析により全錆量中

に対する安定錆量を百分率で求めた。その結果をサンプルの作製条件と合わせて表6に示す。

* 【0039】
* 【表6】

試験番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
試験鋼材	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①	①
前処理	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	Y	Y	X	X	X	X
下処理液	A	イ	ウ	エ	オ	カ	キ	フ	ア	ア	ア	ア	ア	ア	ア	ア	キ	ア	イ	キ	ア	ア
アルカリ処理	a	a	a	a	a	a	b	c	d	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	c
有機酸	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	D	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
被覆厚(μm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	5	150	20	20	20	20	20	20	20
流れ錆	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
安定錆率(%)	65	63	74	75	77	73	63	65	65	65	65	65	65	68	63	61	75	61	58	78	70	61
本発明例																						

試験番号	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	
試験鋼材	②	②	②	②	①	①	①	①	①	①	②	②	②	①	①	①	①	①	①	②	①	
前処理	X	X	X	Y	X	X	X	X	Y	Y	X	X	Y	X	X	X	X	Y	X	X	Y	
下処理液	A	ア	ア	キ	ケ	コ	コ	コ	ケ	コ	ケ	コ	コ	ア	ア	ア	ア	ア	キ	キ	キ	
アルカリ処理	d	a	a	a	-	-	-	-	-	-	-	-	a	-	a	a	a	a	a	a	-	
有機酸	A	B	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	A	-	-	-	
被覆厚 (μm)	20	20	20	5	20	20	5	150	20	20	20	20	20	20	20	3	-	200	-	-	-	
流れ錆	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	×	×	※	
安定錆率 (%)	80	81	80	81	71	85	87	80	85	77	86	80	83	83	52	40	30	55	40	35	35	
	本発明例																	比較例				

流れ錆 〇:流れ錆なし △:流れ錆小 ×:流れ錆大

【0040】表6から判るように、本発明例である試験番号1～35では、流れ錆の発生は認められず、かつ下地鋼面部分に安定錆が高い割合で生成しているのが認められた。特に、試験番号3～7の場合には、Cr以外の添加イオンの効果により安定錆の生成比率が高く、安定錆生成に対する促進効果が顕著であった。また、試験番号28～30についても、安定錆の生成比率が高く、その促進効果がよく判る。さらに、安定錆生成率が55%を超えるものは、安定錆が連続被膜として生成しているのに対し、これ以下のものは不連続被膜になる傾向を示しており、安定錆生成率55%以下のものは、防食効果に劣ることが判る。

【0041】一方、比較例である試験番号36～43ものは、下塗り処理でCr濃度が0.2重量%未満であったり、pH調整がない、あるいは上塗り塗料の被覆厚が5～150μmの範囲外の場合である。これらの場合は、流れ錆を生じたり、安定錆の生成が不十分になったりするために、流れ錆を生じることなく早期に安定錆を

生成させる本発明の目的を達成することが困難となることが判る。

【0042】さらに、試験番号7および20のサンプルを1年間暴露した後、ナイフにより鉄素地に達する傷を入れ、さらに3ヶ月間暴露を継続した。試験番号20は傷部から流れ錆の発生が非常に多かったが、試験番号7については、少量の流れ錆しか認められなかった。これは耐食性鋼が、安定錆生成に関し、自己修復機能を有するためと考えられる。

40 【0043】

【発明の効果】以上の説明から明らかな如く、本発明によれば、大気腐食環境中、特に海岸近傍の海塩粒子飛来環境において、腐食速度を低減する機能を持ついわゆる耐食性安定錆を付着錆や流れ錆を生じることなく早期に形成することが可能となる。しかもその処理は容易であり、土木あるいは建築構造物として使用される鋼材等に広く用いることが可能であり、それら鋼材がメンテナンス不要となる等の利点ももたらされる。